

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.А18.21.1186) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-31875 мол\_а).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ ДЛЯ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$

Працкова С.Е., Тюрин А.Г.

Челябинский государственный университет  
454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

В настоящей работе моделью раствора выбрана обобщённая теория «регулярных» ионных растворов [1]. Активности компонентов расплавов ионной системы  $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}, \text{F}^-$  описываются уравнением:

$$RT \ln a_{st} = RT \ln x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} + v_{st}^+ \cdot \xi \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i y_j \cdot \Delta G_{st}^{ij} + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot \\ \cdot \left[ \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^2 \cdot Q_{is}^{(j,1)} + 2x_i x_s \cdot Q_{is}^{(j,2)} + 2x_i^2 \cdot x_s \cdot Q_{is}^{(j,3)}) + 2x_m \cdot Q_{im}^{(j,2)} + 3x_i x_m \cdot \right. \\ \cdot Q_{im}^{(j,3)} \left. \right] + v_{st}^- \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \left[ \sum_{j=1}^{t-1} (y_j^2 \cdot Q_{(i,1)}^{jt} + 2y_j y_t \cdot Q_{(i,2)}^{jt} + 2y_j^2 y_t \cdot Q_{(i,3)}^{jt}) + \right. \\ \left. + \sum_{n=t+1}^l (2y_t y_n \cdot Q_{(i,1)}^m + y_n^2 \cdot Q_{(i,2)}^m + 2y_t y_n^2 \cdot Q_{(i,3)}^m) - \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l y_j y_n \cdot \right. \\ \left. \cdot (2y_j \cdot Q_{(i,1)}^m + 2y_n \cdot Q_{(i,2)}^m + 3y_j y_n \cdot Q_{(i,3)}^m) \right], \text{ где } st - \text{ краткое обозначение} \\ \text{компонента раствора } A_{v_{st}^+}^{(s)} B_{v_{st}^-}^{(t)}, v_{st}^+ \text{ и } v_{st}^- - \text{ число катионов и анионов в} \\ \text{молекуле оксида или фторида; } \alpha_{s^+} \text{ и } \alpha_{s^-} - \text{ валентности ионов. Ионные} \\ \text{доли катионов и анионов рассчитываются по уравнениям:}$$

$$x_s = \frac{\sum_{j=1}^l v_{sj}^+ \cdot n_{sj}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^+ \cdot n_{ij}}; \quad y_t = \frac{\sum_{i=1}^k v_{it}^- \cdot n_{it}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l v_{ij}^- \cdot n_{ij}},$$

где  $n_{ij}$  – число молей вещества ( $ij$ ) в растворе,  $k$  – общее число катионов,  $l$  – общее число анионов. Параметр  $\xi$  – отношение общего количества

катионов к общему количеству анионов, то есть,

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \nu_{ij}^{+} \cdot n_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \nu_{ij}^{-} \cdot n_{ij}} = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j^{-} \cdot y_j}{\sum_{i=1}^k \alpha_i^{+} \cdot x_i}.$$

Для моделирования равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов системы Ca, Al // O, F, была рассчитана  $\Delta G_{st}^{ij}$  – энергии Гиббса обменной реакции, на основе данных о термодинамических свойствах компонентов системы. Оценены энергетические параметры теории –  $Q_{im}^{(j,k)}(T)$  и  $Q_{(i,k)}^{j,n}(T)$ , путём обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния с учётом теплот и температур плавления оксидов и фторидов Ca, Al и энергий Гиббса образования соединений [2].

Рассчитаны молярные функции смешения  $G_m^M$ ,  $H_m^M$ ,  $S_m^M$  и избыточные функции  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $S^E$  расплавов на квазибинарах  $\text{CaF}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  –  $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $n=6, 2, 1$  при 1500–1800°C.

1. Тюрин А.Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов // Металлы. 1993. № 2. с. 48 – 56.

2. Тюрин А.Г., Працкова С.Е. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  //  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^{-}$  // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2013. Т. 5. № 1. С. 23 – 27.

## **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ**

*Белусов Д.А., Трухнин Д.В., Кухарук П.Ю.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
*v.f.markov@ustu.ru*

Ранее было проведено изучение фотоэлектрических характеристик в зависимости от времени их хранения плёнок сульфида свинца (PbS) с различными легирующими добавками полученных гидрохимическим осаждением. Этот метод отличается простотой аппаратного оформления и возможностью легирования слоя добавками различной природы. Актуальность данного исследования заключается в том, что для решения большинства практических задач с использованием инфра-